

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002年9月19日 (19.09.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/072724 A1

- (51) 国際特許分類: C09J 163/00, 183/10
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/01932
- (22) 国際出願日: 2002年3月1日 (01.03.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-65524 2001年3月8日 (08.03.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニシ株式会社 (KONISHI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町一丁目6番10号 Osaka (JP).
株式会社石崎本店 (ISHIZAKI HONTEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒736-0084 広島県広島市安芸区矢野新町一丁目2番15号 Hiroshima (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 牧野 雅彦 (MAKINO, Masahiko) [JP/JP]; 〒338-0832 埼玉県さい
- たま市 西堀五丁目3番35号 コニシ株式会社 浦和研究所内 Saitama (JP). 岸 信夫 (KISHI, Nobuo) [JP/JP]; 〒338-0832 埼玉県さいたま市 西堀五丁目3番35号 コニシ株式会社 浦和研究所内 Saitama (JP). 川野 喜代蔵 (KAWANO, Kiyezo) [JP/JP]; 〒736-0084 広島県広島市 安芸区矢野新町一丁目2番15号 株式会社石崎本店内 Hiroshima (JP). 梅崎 修治 (UMESAKI, Shuji) [JP/JP]; 〒736-0084 広島県広島市 安芸区矢野新町一丁目2番15号 株式会社石崎本店内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和 (MIYOSHI, Hidekazu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: AUTOMOTIVE ADHESIVE

(54) 発明の名称: 自動車用接着剤

(57) Abstract: An automotive adhesive which comprises (a) an alkoxysilylated polymer, (b) a curing catalyst for the alkoxysilylated polymer, (c) a vinyl polymer, (d) an epoxy resin, (e) an epoxy hardener, and (f) an inorganic filler and has a viscosity and a structural viscosity index of 100 to 700 Pa s and 2.0 to 4.0, respectively, as measured at 23 °C immediately after the mixing of all the ingredients (a) to (f).

(57) 要約:

(a) アルコキシシリル基含有ポリマー、(b) 上記アルコキシシリル基

有ポリマー用硬化触媒、(c) ビニル系ポリマー、(d) エポキシ樹脂、(e)

エポキシ硬化剤、および(f) 無機充填剤を含む接着剤であり、上記(a)～

(f)の全てが混合された直後の接着剤の23℃における粘度が100～70

0 Pa・sであり、構造粘性指数が2.0～4.0である自動車用接着剤を提

供する。



WO 02/072724 A1

明 細 書

自動車用接着剤

発明の背景

1. 技術分野

- 5 本発明は、自動車用の部材同士を接着させるための接着剤に関する。より詳細には、空気中の湿分によって速やかに一次硬化し、次いでエポキシ樹脂の硬化反応等によって強固な恒久的接着力を発揮することのできる自動車用接着剤に関するものである。

10 2. 従来技術

- 自動車ガラス用接着剤は、自動車用ガラスに対し、インナーミラー取付け用ブラケットや、モール、プロテクター、位置決め用基準ピン、ヒンジ、センサー取付け用ブラケット等の各部材を取り付けるために使用されている。例えば、フロントガラスにインナーミラー取付け用のブラケットを接着させる場合に
- 15 は、この接着部位は、接着後、直射日光、結露、振動等に曝されるだけでなく、運転手がインナーミラーを動かす毎に力が加えられる。

- このため、自動車ガラス用の接着剤には、ガラスに対する強固な接着力と共に、耐振動性、耐久性、耐候性、耐衝撃性、耐水性、耐熱性等の各種特性が要求される。この様な自動車ガラス用接着剤として、通常、エポキシ系、ウレタン系、シリコン系、変成シリコン系等が使用されている。
- 20

ところで、フロントガラスにブラケットを取り付ける工程においては、まず、ガラスを略水平に置いてブラケットを取付け、その後、ガラスを垂直に立てた状態で次の工程へ搬送するという手順を踏むことがある。

- 例えばブラケットが金属製の場合は、数十gの重さがある。このブラケット
- 25 がガラスに速やかに接着していなければ、ガラスを垂直に立てたときにブラケットが取付け位置よりも下方へずれてしまい、不良品となりがねない。

しかし、例えば、エポキシ樹脂系接着剤は、接着剤の硬化に時間がかかる。そのため、ガラスを垂直に立ててもブラケットが位置ずれしなくなるまで数十分以上待たなければならず、生産効率が悪いという問題があった。また、速硬化型のエポキシ樹脂系接着剤を用いても、耐振動性、耐衝撃性等が不十分であ

5 った。

ホットメルト接着剤や粘着テープを用いれば仮止め作用が発揮されて位置ずれは起こさない。しかし、これらの粘・接着剤では、耐振動性、耐久性、耐候性、耐衝撃性、耐水性、耐熱性等の各種特性に優れた強固な接着力を得ることはできない。

10 また、ガラスと金属との接着特性に比較的優れているウレタン系接着剤では、硬化反応中に、空気中の水分とウレタン樹脂に含まれるイソシアネート基との反応によって二酸化炭素が発生する。そのため、接着剤層の中に気泡が混入し、接着力を低下させてしまうという別の問題があった。

15 発明の概要

本発明では上記諸問題を解決するため、接着後速やかに硬化して仮止め作用を発揮すると共に、最終的には強固に接着して、耐久性、耐候性、耐熱性、耐衝撃性、耐水性等の特性に優れた自動車用接着剤の提供を課題として掲げた。

すなわち、本発明では、自動車のガラスと他の部材との接着に限らず、ガラス
20 ス以外の材質を有する部材同士の接着にも用いることができる。接着後速やかに硬化して最終的に強固に接着することが要求される部材同士を接着するための自動車用接着剤を本発明の対象とする。

本発明の自動車用接着剤は、

(a) アルコキシシリル基含有ポリマー、

25 (b) 上記アルコキシシリル基含有ポリマー用硬化触媒、

- (c) ビニル系ポリマー、
- (d) エポキシ樹脂、
- (e) エポキシ硬化剤、および
- (f) 無機充填剤を含む接着剤であり、

5 上記 (a) ~ (f) の全てが混合された直後の接着剤の 23℃における粘度が 100 ~ 700 Pa・s であり、構造粘性指数が 2.0 ~ 4.0 であることを要旨とする。

本発明では、硬化前の接着剤のレオロジー特性を特定の粘度および構造粘性指数を示すように設計した。また、本発明では、接着剤中のアルコキシシリル
10 基含有ポリマーが空気中の湿分や無機充填剤に含まれる湿分によって速やかに加水分解縮重合反応を起こす。これらによって、接着剤層形成後、数分レベルで一次硬化が進んで、部材を垂直に立てても接着剤層が流動することがない優れた仮止め性を付与することができる。さらに本発明の接着剤では、エポキシ樹脂の硬化反応も逐次進行して行くため、最終的には、強固に接着し、さ
15 らに各種特性にも優れた接着硬化層を形成することができる。なお、粘度および構造粘性指数の測定方法は後述する。

アルコキシシリル基含有ポリマー (a) は、その主鎖が実質的にポリオキシアルキレン構造であり、かつ、アルコキシシリル基として、ジアルキルモノアルコキシシリル基、モノアルキルジアルコキシシリル基およびトリアルコキシ
20 シリル基よりなる群から選択される 1 種以上を含有するものであることが好ましい。特に、モノメチルジメトキシシリル基およびトリメトキシシリル基を含有するものであることが好ましく、これにより、空気中の水分によって速やかに硬化反応を進行させることができる。

本出願に開示の内容は、2001年3月8日出願された日本国特許出願 2
25 001-065524 に包含された主題に関し、ここに参照としてそのまま組

み込む。

発明の好ましい形態

本発明者等は、自動車のフロントガラスに金属製ブラケット等の貼着部材を
5 接着する際に、前記したように接着後にガラスを垂直に立てる工程を経ることを
考慮した結果、接着剤に2つの性質が必要であることを見いだした。2つの
性質とは、貼着部材をガラスに接着した後、速やかに硬化して仮止め作用を発
揮する性質、すなわち、仮止め性と、最終的には強固に接着する性質、すなわ
ち、高接着安定性である。これらを考慮して鋭意検討した結果、2種類の硬化
10 システムを利用することによって仮止め性と高接着安定性との両立を果たす
ことに成功した。

2種類の硬化システムのうち、仮止め性を発揮させるために用いられるのは、
空気中の湿分や無機充填剤に含まれる湿分によるアルコキシシリル基の加
水分解縮重合作用である。このため、本発明の自動車用接着剤においては、ア
15 ルコキシシリル基含有ポリマー（a）が必須成分として含まれる。また、ポリ
マー（a）が接着剤に含まれていると、エポキシ樹脂（d）の硬化が完了した
後でも、接着剤層がある程度の弾性を有する硬化物となるため、振動や衝撃に
対する耐久性が非常に良好となる。

このアルコキシシリル基含有ポリマー（a）は、1分子中にアルコキシシリ
20 ル基を1個以上有している必要がある。アルコキシシリル基は2個以上あるこ
とが反応性の点で好ましく、この場合は、より速やかに接着剤層に仮止め性を
与えることができる。アルコキシシリル基は3個もしくは4個でもよいが、5
個を超えると、保存安定性が低下すると共に、接着硬化層の耐振動性が不足す
る場合がある。好ましくは、アルコキシシリル基が2～4個である。

25 アルコキシシリル基含有ポリマー（a）としては、アルコキシシリル基を含

有するポリマーであれば特に限定されず用いることができる。アルコキシシリル基含有ポリマー (a) の好ましい主鎖構造は、 $-(R-O)_n-$ で表されるポリオキシアルキレン構造である。Rは、以下の例には限定されないが、アルキレン基で、エチレン基、プロピレン基、イソブチレン基、テトラメチレン基
5 が例示される。なお、1分子中に、これらのアルキレン基が2種以上混在しても構わない。

ポリマー (a) の分子量は、数平均分子量 (M_n) として5000~3万程度が反応性と反応後の硬化物性の点で好ましい。より好ましい M_n は硬化速度と接着硬化層の適度な弾性による耐振動性とを考慮すると2000~2万であ
10 る。

ポリマー (a) のアルコキシシリル基として、ジアルキルモノアルコキシシリル基、モノアルキルジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基のいずれか1種以上を有していることが好ましい。アルコキシは、以下の例には限定されないが、メトキシ、エトキシ、プロポキシ等が挙げられる。最も好ましい
15 アルコキシシリル基含有ポリマー (a) は、モノメチルジメトキシシリル基とトリメトキシシリル基の両方を含有するものであり、空気中の湿気によって速やかに硬化反応が進行し、3分程度で仮止めを完了させることができる。

もちろん、アルコキシシリル基含有ポリマー (a) は、種々のアルコキシシリル基を有するポリマー (a) の混合物であってよい。この様な例として、
20 ノメチルジメトキシシリル基を持つシリコンポリマーと、トリメトキシシリル基を持つシリコンポリマーの混合物が挙げられる。この混合物は、モノメチルジメトキシシリル基とトリメトキシシリル基の両方を含有するアルコキシシリル基含有ポリマー (a) と同様に、好ましく使用できる。

アルコキシシリル基含有ポリマー (a) 中のモノメチルジメトキシシリル基
25 とトリメトキシシリル基との質量比は、1~90 : 99~100

程度が好ましい。

ポリオキシアルキレン構造を主鎖構造として有し、かつ、アルコキシシリル基を有するポリマー (a) を次の手順により得ることができる。まず、エチレングリコール、プロピレングリコール等のジオール；グリセリン、ヘキサントリオール等のトリオール；ペンタエリスリトール、ジグリセリン等のテトラオール；ソルビトール等のポリオール類に、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイド等を公知の条件で反応させて、ポリオキシアルキレンポリマーを得てから、アルコキシシリル基を導入する方法が好ましい。好ましいポリオキシアルキレンポリマーは、接着硬化物の耐水性と物性を考慮すると、2～6 価のポリオキシプロピレンポリオール、特にポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオールである。

ポリオキシアルキレンポリマーに、アルコキシシリル基を導入する例として、第1の方法は、ポリオキシアルキレンポリマーの末端ヒドロキシル基に、不飽和二重結合を導入した後、一般式 $\text{HSi}(\text{OR}^1)_2(\text{R}^2)$ および/または $\text{HSi}(\text{OR}^1)_3$ で (R^1 は同一または異なってもよく、水素原子、または炭素数1～5のアルキル基を表す。 R^2 は炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～20のアリール基を表す。) で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法が挙げられる。

不飽和二重結合を導入するには、不飽和二重結合及びヒドロキシル基との反応性を有する官能基を有する化合物を、ポリオキシアルキレンポリマーのヒドロキシル基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合またはカーボネート結合等の結合をさせる方法が挙げられる。オキシアルキレンを重合する際に、アリルグリジルエーテル等のアリル基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより、ポリオキシアルキレンポリマーの側鎖に二重結合を導入してもよい。

- 導入された不飽和二重結合に対し、上記ヒドロシリル化合物を反応させれば、アルコキシシリル基が導入されたアルコキシシリル基含有ポリマー(a)が得られる。ヒドロシリル化合物の反応に際しては、白金系、ロジウム系、コバルト系、パラジウム系、ニッケル系の各触媒を使用することが推奨される。中でも、塩化白金酸、白金金属、塩化白金、白金オレフィン錯体等の白金系触媒が好ましい。ヒドロシリル化合物の反応は、不飽和二重結合とヒドロキシル化合物の反応性の観点から30~150℃、特に反応速度と不飽和二重結合と反応速度と不飽和二重結合とヒドロキシル化合物の反応率の観点から60~120℃の温度で数時間行うことが好ましい。
- 10 ポリオキシアルキレンポリマーに、アルコキシシリル基を導入する第2の方法は、ポリオキシアルキレンポリマーのヒドロキシル基に、一般式
- $$R^2-Si(OR^1)_2(R^3NCO) \text{ および/または } (R^3NCO)Si(OR^1)_2$$
- 。(式中、R¹とR²は前記と同じ意味である。R³は炭素数1~17の2価の炭化水素基である。)で表されるイソシアネートシリル化合物を反応させる方法
- 15 である。この反応には、公知のウレタン化触媒を用いてもよい。通常、ヒドロキシル化合物とイソシアネート化合物との反応性の観点から20~200℃、特に、反応速度と、ヒドロキシル基とイソシアネート基との反応率を考慮すると50~150℃の温度で数時間反応させれば、アルコキシシリル基含有ポリマー(a)を得ることができる。
- 20 ポリオキシアルキレンポリマーに、アルコキシシリル基を導入する第3の方法は、ポリオキシアルキレンポリマーのヒドロキシル基に、トリレンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基を導入した後、一般式
- $$R^2-Si(OR^1)_2(R^3W) \text{ および/または } (R^3W)Si(OR^1)_2$$
- 。(式中、R¹とR²とR³は前記と同じ意味である。Wはヒドロキシル基、カルボキシル基、メルカプト基、1級アミノ基および2級アミノ基から
- 25

選択される活性水素基である。) で表される化合物を反応させる方法である。
Wとイソシアネート基の反応によって、アルコキシシリル基含有ポリマー (a)
を得ることができる。

- ポリイソシアネート化合物としては、以下の例には限定されないが、例えば
- 5 脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族ジイソシアネート化合物、その他等が挙げられる。以下、それらの具体例を挙げる。

脂肪族ジイソシアネート化合物：トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4'-又は2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートメチルカプロエート等。

10

脂環式ジイソシアネート化合物：1, 3-シクロペンレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロン

20 ジイソシアネート等。

芳香脂肪族ジイソシアネート化合物：1, 3-若しくは1, 4-キシリレンジイソシアネート又はそれらの混合物、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-若しくは1, 4-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン又はそれらの混合物等。

芳香族ジイソシアネート化合物：m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-又は2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ートルイジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等。

その他ジイソシアネート化合物：フェニルジイソチオシアネート等硫黄原子を含むジイソシアネート類。

上記ポリイソシアネート化合物の中でも、2,4-又は2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-若しくは1,4-キシリレンジイソシアネート又はそれらの混合物、イソホロンジイソシアネート、1,3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、1,4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）が好ましい。又、脂肪族ジイソシアネート化合物を用いると、変色の少ない樹脂を得ることができる。

一般式 $R^2-Si(OR^1)_2(R^3W)$ および $(R^3W)_2Si(OR^1)_2$ で表される化合物としては、以下の例には限定されないが、例えばアミノシラン化合物と α 、 β -不飽和カルボニル化合物やマレイン酸ジエステルとの反応生成物や、アミン化合物と不飽和2重結合を有するアルコキシシラン化合物との反応生成物等が挙げられる。これらのマイケル付加反応は、 $-20^{\circ}C \sim +150^{\circ}C$ で1～1000時間行えばよい。

アミノシラン化合物としては、以下の例には限定されないが、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシ

- ラン、N- β (アミノエチル) - γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル) - γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル) - γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、この他特殊アミノシランである信越化学工業社製、商品名: KBM6063、X-12-5896、KBM576、X-12-565、X-12-580、X-12-5263、KBM6123、X-12-575、X-12-562、X-12-5202、X-12-5204、KBE9703等が挙げられる。上記のアミノシラン化合物の中でも、反応のし易さ、広く市販され入手の容易さの点から、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N- β (アミノエチル) - γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) - γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル) - γ -アミノプロピルメチルジメトキシシランが好ましい。
- 15 α 、 β -不飽和カルボニル化合物としては、以下の例には限定されないが、例えば(メタ)アクリル化合物、ビニルケトン化合物、ビニルアルデヒド化合物、その他の化合物等が挙げられる。(メタ)アクリル化合物として、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、
- 20 イソブチル(メタ)アクリレート、 t -ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレ

- ート、ラウリル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジアセトン（メタ）アクリレート、イソブトキシメチル（メタ）アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルホルムアルデヒド、N, N-ジメチルアクリルアミド、t-オクチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N, N'-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、アクリロイルモルホリン等の他、東亜合成化学工業社製の商品名：アロニックスM-102, M-111, M-114, M-117、日本化薬社製の商品名：カヤハード TC110S, R629, R644、大阪有機化学社製の商品名：ビスコート3700等が挙げられる。

- さらに、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリ

- レート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、
- 5 トリメチロールプロパントリオキシエチル（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのグリシジルエーテルに（メタ）アクリレートを付加させたエポキシ（メタ）アクリレート等の多官能性化合物及び該多官能性化合物の市販品としての、三菱化学社製の商品名：ユビマーUV，SA1002，SA2007、大阪有機化学社製の商品名：ビスコート700、日本化薬社製の商品名：カヤハード R604，DPCA-20，DPCA-30，DPCA-60，DPCA-120，HX-620，D-310，D-330、東亜合成化学工業社製の商品名：ア
- 15 ロニックスM-210，M-215，M-315，M-325等が挙げられる。

上記の化合物の他、アルコキシシル基を有する γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

20

ビニルケトン化合物としては、ビニルアセトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン等が、ビニルアルデヒド化合物としては、アクロレイン、メタクロレイン、クロトンアルデヒド等が、その他の化合物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、クロトン酸、N-メチロールアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]

25

メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N-*t*-オクチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド等が挙げられる。

上記化合物の他、その内部に弗素原子、硫黄原子又はリン原子を含む化合物も含まれる。弗素原子を含む化合物としては、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート等が、リン原子を含む化合物としては、（メタ）アクリロキシエチルフェニルアシッドホスフェート等が挙げられる。

上記 α 、 β -不飽和カルボニル化合物の中でも、反応のし易さ、広く市販され入手の容易さの点から、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート等が好ましい。この内、速硬化性を付与するにはメチルアクリレート、エチルアクリレートが特に好ましく、柔軟性を付与するには2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレートが特に好ましい。又、 α 、 β -不飽和カルボニル化合物は、1種又は2種以上使用できる。

マレイン酸ジエステルとしては、以下の例には限定されないが、例えばマレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ2-エチルヘキシル、マレイン酸ジオクチル等が挙げられ、これらは1種又は2種以上使用できる。これらの中でも、反応のし易さ、広く市販され入手の容易さの点から、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ2-エチルヘキシルが好ましい。又、マレイン酸ジエステルは、1種又は2種以上使用できる。

アミン化合物としては、例えば、その分子内に1個以上の第一級アミノ基のみを有する化合物、その分子内に1個以上の第一級アミノ基と第二級アミノ基

を有する化合物、及びその分子内に1個以上の第二級アミノ基のみを有する化合物がある。

- 分子内に1個以上の第一級アミノ基のみを有する化合物としては、以下の例には限定されないが、例えばプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、2-ブチルアミン、1, 2-ジメチルプロピルアミン、ヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アミルアミン、3-ペンチルアミン、イソアミルアミン、2-オクチルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-プロポキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、3-イソブトキシプロピルアミン、ロジンアミン等のモノ級アミン化合物、N-メチル-3, 3'-イミノビス(プロピルアミン)、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンジアミン、ペンタエチレンジアミン、1, 4-ジアミノブタン、1, 2-ジアミノプロパン、ATU(3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン)、CTUグアナミン、ドデカン酸ジヒドラジド、ヘキサメチレンジアミン、m-キシリレンジアミン、ジアニシジン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、トリジンベース、m-トルイレンジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、メラミン等の複数の第一級アミノ基を有する化合物が挙げられる。
- 分子内に1個以上の第一級アミノ基と第二級アミノ基を有する化合物としては、以下の例には限定されないが、例えばメチルアミノプロピルアミン、エチルアミノプロピルアミン、エチルアミノエチルアミン、ラウリルアミノプロピルアミン、2-ヒドロキシエチルアミノプロピルアミン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-アミノプロピルピペラジン等が挙げられる。
- 分子内に1個以上の第二級アミノ基のみを有する化合物としては、以下の例

- には限定されないが、例えばピペラジン、シス-2, 6-ジメチルピペラジン、シス-2, 5-ジメチルピペラジン、2-メチルピペラジン、N, N'-ジ-
 10 ヒートチルエチレンジアミン、2-アミノメチルピペリジン、4-アミノメチルピペリジン、1, 3-ジ- (4-ピペリジル) -プロパン、4-アミノプロ
 5 ビルアニリン、3-アミノピロリジン、ホモピペラジン等が挙げられる。アミン化合物は、1種又は2種以上使用できる。

- 不飽和2重結合を有するアルコキシシラン化合物としては、以下の例には限定されないが、例えば γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -
 メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシシメチルジメ
 10 トキシシラン、 γ -メタクリロキシシメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシ
 シプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシシメチルジメトキシシラン等
 の他、信越化学工業社製の商品名：KBM 503P等が挙げられる。不飽和2
 重結合を有するアルコキシシラン化合物は、1種又は2種以上使用できる。

- 第3の方法でポリオール化合物にイソシアネート基を導入する方法、及び導
 15 入したイソシアネート基と一般式 $R^2-Si(OR^1)_3$ (R^2W) および/または
 は $(R^2W)Si(OR^1)_3$ で表される化合物との反応には、公知のウレタン化
 触媒を用いてもよい。通常、反応性の観点から20~200℃、特に反応速度
 と活性水素基とイソシアネート基との反応率を考慮すると50~150℃の
 20 温度で数時間反応させれば、アルコキシル基含有ポリマー (a) を得ることが
 できる。

また、第4の方法として、ポリオール化合物と、分子内に2級アミノ基を有する化合物とジイソシアネート化合物とを反応させて得られる化合物とを反応させてもよい。

- 分子内に2級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物としては、以下の例
 25 に限定されないが、例えばアミノシラン化合物と α 、 β -不飽和カルボニル化

合物やマレイン酸ジエステルとの反応生成物や、アミン化合物と不飽和 2 重結合を有するアルコキシシラン化合物との反応生成物等が挙げられる。これらのマイケル付加反応は、 -20°C ～ $+150^{\circ}\text{C}$ で 1～1000 時間行えばよい。

- 第 4 の方法で分子内に 2 級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物とボ
5 リイソシアネート化合物との反応、及びその反応生成物とポリオール化合物との反応には、公知のウレタン化触媒を用いてもよい。通常、反応性の観点から $20\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、特に反応速度と活性水素基とイソシアネート基との反応率の観点から $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度で数時間反応させれば、アルコキシシリル基含有ポリマー (a) を得ることができる。

- 10 また、第 5 の方法として、第 1 の方法と同様にしてポリオキシアルキレンポリマー末端に不飽和二重結合を導入した後、上記第 3 の方法における W がメルカプト基である化合物を反応させる方法を用いてもよい。このような化合物としては、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン等が
15 挙げられる。反応の際には、ラジカル発生剤等の重合開始剤を用いてもよく、場合によっては重合開始剤を用いることなく、放射線や熱によって反応させてもよい。

- 重合開始剤としては、過酸化物系、アゾ系、レドックス系の重合開始剤、金属化合物触媒等が使用でき、過酸化物系やアゾ系重合開始剤として反応性ケイ
20 素官能基を有する重合開始剤も使用できる。具体例としては、ベンゾイルパーオキシaid、tert-アルキルパーオキシエステル、アセチルパーオキシaid、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、2, 2'-アゾビス (2-イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2-メチル-4-トリメトキシシリルペンタニトリル)、2, 2'-
25 -アゾビス (2-メチル-4-メチルジメトキシシリルペンタニトリル) 等が

挙げられる。この第5の反応は、不飽和二重結合とメルカプト基との反応性の観点から20～200℃、特に、反応速度と、不飽和二重結合とメルカプト基との反応率を考慮すると50～150℃で数時間～数十時間行うことが好ましい。

- 5 ポリオキシアルキレン構造を主鎖構造として有し、かつ、アルコキシシリル基を有するポリマー（a）は、変成シリコンポリマーとして市販されているものを用いてもよく、例えば、末端構造がモノメチルジメトキシシリル基である商品名「サイリルSAT200」（鐘淵化学工業社製）等が入手可能である。

- 本発明の接着剤には、アルコキシシリル基含有ポリマー用硬化触媒（b）が
10 含まれる。この硬化触媒（b）は、アルコキシシリル基の加水分解縮重合反応を促進する役割を果たす。この反応は空気中の湿分のみでも進行するが、反応の進行を速めるためには、硬化触媒（b）として、有機錫化合物、金属錯体、塩基性化合物、有機燐化合物等の使用が推奨される。硬化触媒（b）の使用量は、自動車用接着剤のアルコキシシリル基含有ポリマー（a）100質量部に
15 対し、0.01～10質量部が好ましい。

- 有機錫化合物の具体例としては、以下の例には限定されないが、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマレエート、ジブチル錫フタレート、オクチル酸第1錫、ジブチル錫メトキシド、ジブチル錫ジアセチルアセテート、ジブチル錫ジパーサテート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫オキサイドとフタル酸
20 ジエステルとの反応物等が挙げられる。

- 金属錯体としては、以下の例には限定されないが、例えば、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネート等のチタネート化合物類；オクチル酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト、オクチル酸ビスマス、ビスマスパーサテート等のカルボン酸金属塩；アルミニウムアセチルアセトナート錯体、バナジウムアセチルア
25

セトナート錯体等の金属アセチルアセトナート錯体等が挙げられる。

- 塩基性化合物としては、以下の例には限定されないが、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類；テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンザルコニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩類；三共エアプロダクツ社製の「DABCO（登録商標）」シリーズ、同社製の「DABCO BL」シリーズ；1, 8-ジアザビスクロロ[5. 4. 0]ウンデセ-7-エン等の複数の窒素を含む直鎖あるいは環状の第3アミンおよび第4級アンモニウム塩等が挙げられる。

- 有機燐化合物としては、以下の例には限定されないが、例えば、モノメチル
10 麟酸、ジ-n-ブチル麟酸、麟酸トリフェニル等が挙げられる。

本発明の接着剤には、ビニル系ポリマー（c）が必須成分として含まれる。このビニル系ポリマー（c）は、理由は明確ではないが、アルコキシシリル基の加水分解縮重合反応を促進する作用を有する。

- ビニル系ポリマー（c）を形成するモノマーとしては、以下の例には限定さ
15 れないが、例えば、（メタ）アクリル酸；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、sec-ブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）
20 アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート等の炭素数1～20個のアルキルエステルである（メタ）アクリレート類；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、ジメチル
25 アミノエチル（メタ）アクリレート、tert-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、

- リレート、グリシジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフラン（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、東亜合成社製の商品名「M-110」および「M-111」、シェル化学社製の商品名「ベオバ9」および「ベオバ10」等の（メタ）アクリレート類；アクリロニトリル、 α -メチルアクリロニトリル；コハク酸2-（メタ）アクリロイルオキシエチル、マレイン酸2-（メタ）アクリロイルオキシエチル、フタル酸2-（メタ）アクリロイルオキシエチル、ヘキサヒドロフタル酸2-（メタ）アクリロイルオキシエチル；（メタ）アクリルアミド；（メタ）アクリルグリシジリエーテル等のアクリル系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -エチルスチレン、 p -メトキシスチレン等のスチレン系モノマー；塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾール、ビニルエーテル、ビニルグリシジリエーテル等のビニル基含有モノマー、アリルグリシジリエーテル等のアリル基含有モノマー；2，4-ジシアノブテン-1、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、その他のオレフィンまたはハロゲン化オレフィン類；不飽和エステル類等を1種または2種以上を用いることができる。

- 接着剤層の耐振性や耐熱性向上の点で、ホモポリマーのガラス転移温度 T_g が $0 \sim 200^\circ\text{C}$ となるようなモノマーを選択することが好ましい。このようなモノマーとしては、以下の例には限定されないが、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 n -プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、 n -ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、sec

- ーブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、n-ヘキサデシルメ
タクリレート、n-オクタデシルメタクリレート、シクロヘキシル（メタ）ア
クリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、
イソボニル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレ
5 ト、tert-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、グリシジルメタクリレ
ート、テトラヒドロフラン（メタ）アクリレート、アリルメタクリレート、2
-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、2
-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、トリメチロー
ルプロパントリ（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレ
10 ート、東亜合成社製の商品名「M-110」および「M-111」、シェル化
学社製の商品名「ベオパ9」および「ベオパ10」、トリフルオロエチルメタ
クリレート、アクリロニトリル、コハク酸2-メタクリロイルオキシエチル、
マレイン酸2-メタクリロイルオキシエチル、フタル酸2-メタクリロイルオ
キシエチル、ヘキサヒドロフタル酸2-メタクリロイルオキシエチル、スチレ
15 ン、 α -メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メ
チルスチレン、p-エチルスチレン、p-メトキシスチレン、塩化ビニル、ビ
ニルピリドン、ビニルカルバゾール等が挙げられる。これらの中でも、C₁
-₂₀の（メタ）アクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリロニトリル
およびスチレンから選ばれる1種または2種以上のモノマーが接着剤層の耐
20 振動性や耐熱性を考慮すると好ましく、これらの2種以上を併用するのがTg
と物性の調整を考慮するとより好ましい。特に好ましくは、C₁₋₈の（メタ）
アクリレートとC₁₂₋₂₀の（メタ）アクリレートの共重合体である。ここで、
耐振動性とは、自動車走行時の車体振動に対する自動車ミラー取付部の衝撃の
緩和・吸収性、および自動車ミラー取付部の接着安定性を言う。
- 25 また、ビニル系ポリマー（c）の合成に際しては、アルコキシシリル基含有

- モノマーを用いることもできる。この様なモノマーとして、以下の例には限定されないが、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリス（２－メトキシエトキシ）ビニルシラン、
- 3－（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3－（メ
- 5 タ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらの中でも、他のビニル系モノマーとの反応性を考慮すると、3－（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。これらのアルコキシシリル含有モノマーは前記したモノマーと併用することが、接着剤硬化層の物性を制御
- 10 する観点から好ましい。また、ビニル系ポリマー（c）を合成するためのモノマー成分100質量部中、アルコキシシリル基含有モノマーを0.01～10質量%とすることが好ましい。0.01質量%より少ないと、十分な物性制御ができない傾向があり、10質量%より多いと接着剤硬化層が硬くなる傾向がある。
- 15 ビニル系ポリマー（c）は、上記モノマーを、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等公知の方法で重合して得ることができる。この重合を、キシレン、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等の溶媒の存在下で行ってもよい。これらの溶媒を重合終了後に必要に応じて減圧蒸留等の方法で除去した後、ポリマー（c）を、例えば、アルコキシシリル基
- 20 含有ポリマー（a）またはエポキシ樹脂（d）と混合してもよい。しかしながら、溶媒留去工程が煩雑なため、前記アルコキシシリル基含有ポリマー（a）の存在下で、ビニル系ポリマー（c）用のモノマー成分を重合する方法が、両者の混合物を容易に得られるために推奨される。

- この重合方法として、ビニル系ポリマーの分子量を制御する観点から、特に、
- 25 2，2'－アゾビス（2－イソプロピロニトリル）、2，2'－アゾビス（2－

メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-4-トリメトキシシリルペンタニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-4-メチルジメトキシシリルペンタニトリル)、和光純薬工業社製の商品名「VA-046B」、「VA-057」、「VA-061」、「VA-085」、「VA-086」、「VA-096」、「V-601」、「V-65」および「VAm-110」等のアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキシサイド、terti-アルキルパーオキシエステル、アセチルパーオキシサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート等の過酸化化合物系重合開始剤の存在下で行うラジカル重合が好適である。

10 このとき、ラウリルメルカプタン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、チオ- β -ナフトール、チオフェノール、n-ブチルメルカプタン、エチルチオグリコレート、イソプロピルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン、 γ -トリメトキシシリルプロピルジスルフィド等の連鎖移動剤の存在下で重合を行ってもよい。

15 また、アルコキシシリル基含有ポリマー(a)とビニル系ポリマー(c)との混合物である変成シリコーンポリマーが、「ES-GX3406a」(旭硝子社製)、「サイリルMA440」、「サイリルMA447」、「サイリルMA430」(いずれも鐘淵化学社製)等の商品名で市販されており、これらを利用することもできる。

20 本発明の接着剤には、エポキシ樹脂(d)およびエポキシ硬化剤(e)が含まれる。エポキシ樹脂(d)はエポキシ硬化剤(e)によって3次元硬化するので、接着剤層の耐熱性や部材に対する接着力を高める役割を有する。

エポキシ樹脂(e)としては、以下の例には限定されないが、公知のビスフェノール型エポキシ樹脂; ビフェニル型エポキシ樹脂; 脂環式エポキシ樹脂;
25 テトラグリシジルアミノジフェニルメタン等の多官能性グリシジルアミン樹

脂；テトラフェニルグリシジルエーテルエタン等の多官能性グリシジルエーテル樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂やクレゾールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。また、種々のグレードのエポキシ樹脂が市販されており、これらを利用することができる。作業性の点からは、分子量が300～500程度で、常温で液状のビスフェノールA型液状樹脂が好ましい。

エポキシ硬化剤（e）としては、一般に使用されている硬化剤であれば特に限定されないが、例えば、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、メタキシレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、2，4，6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等のアミン類；3級アミン塩；ポリアミド樹脂；イミダゾール類；無水フタル酸等のカルボン酸無水物等の化合物が用いられ得る。特に、本発明の自動車用接着剤は、通常、常温で使用されるため、硬化反応の速い脂肪族アミン系硬化剤を用いることが好ましい。また、活性アミンがブロックされていて、空気中の水分で活性化するケチミン等の潜在型硬化剤を用いてもよい。エポキシ硬化剤（e）は、エポキシ樹脂（d）100質量部に対し、0.1～300質量部使用するとよい。

本発明の接着剤には、無機充填剤（f）が含まれる。無機充填剤は、硬化前の接着剤の粘度および構造粘性指数を調整して、タレ等の不都合を防ぎ、仮止め性を速やかに付与する。また、増量剤として働くと共に、補強剤として接着硬化層の強度や耐熱性を高める作用を有する。無機充填剤（f）としては、以下の例には限定されないが、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、二酸化チタン、タルク、マイカ等の粉状物が好ましい。炭酸カルシウムとしては、コロイダル炭酸カルシウムや重質炭酸カルシウムが挙げられるが、いずれも使用可能である。

25 本発明の接着剤は、（a）～（f）各成分を30秒間混合した直後の粘度が、

23℃で100～700 Pa・sでなければならない。混合直後とするのは、空気中の湿分や無機充填剤に含まれていた水分によって速やかに硬化が始まるためである。粘度が100 Pa・sよりも小さいと、タレ、はみ出し等の不都合が起り、仮止め性の発現に時間がかかる。700 Pa・sを超えると、
5 高粘度過ぎて混合作業性や塗布作業性が悪くなるため好ましくない。なお、粘度は、JIS K 6833に準じ、23℃、40～60%RH（相対湿度）の雰囲気下で、回転粘度計でNo. 7のローターを用い、回転数10 rpmで測定した値である。

また、本発明の接着剤は、(a)～(f)各成分を全て混合した直後の構造
10 粘性指数が2.0～4.0でなければならない。ここで構造粘性指数とは、回転数2 rpmの時の粘度値Xを回転数10 rpmの粘度値Yで除した値(X/Y)である。粘度測定条件は回転数以外は上記と同じである。構造粘性指数が2.0より小さいと、仮止め性が発現せず、接着層を垂直にしたときにタレが発生するため好ましくない。4.0を超えると、塗布作業性に劣るため好ま
15 しくない。

本発明の接着剤は、以上説明した(a)～(f)成分を必須的に含んでいるが、上記粘度および構造粘性指数の要件を満足するためには、アルコキシシリル基含有ポリマー(a)100質量部に対し、ビニル系ポリマー(c)を1～200質量部、エポキシ樹脂(d)を30～70質量部、無機充填剤(f)を
20 10～300質量部の範囲になるように調整することが好ましい。ビニル系ポリマー(c)が少なすぎると、アルコキシシリル基の加水分解縮重合反応を促進する作用が発揮されず、多すぎると、アルコキシシリル含有ポリマー(a)が有する優れた耐振動性が阻害される恐れがある。エポキシ樹脂(d)が少なすぎると、接着硬化層の最終接着強度、耐熱性、耐薬品性等が不足することが
25 あるが、多すぎると、耐振動性が低下する恐れがある。無機充填剤(f)が少

なすぎると、硬化前の接着剤の粘度および構造粘性指数が本発明で意図する値を下回り、タレ等の不都合が生ずる恐れがあるが、多すぎると作業性が悪くなる。

- 本発明の接着剤は、空気中の湿分によってアルコキシシリル基含有ポリマー
- 5 (a)の硬化反応が始まるため、使用直前に各成分を混合することが好ましい。混合に際しては、外部環境に依らずに安定した硬化速度を得るために、空気中の湿分との接触を避けることが好ましい。例えばスタティックミキサー等で空気を遮断して混合することが推奨される。

- 混合時間の短縮化とポットライフを考慮すれば、2液型の接着剤にして、使
- 10 用直前に2液を混合するとよい。2液型接着剤をA剤とB剤に分けるとすれば、例えば、アルコキシシリル基含有ポリマー(a)をA剤に、アルコキシシリル基含有ポリマー用硬化触媒(b)をB剤に、また、エポキシ樹脂(d)をB剤に、エポキシ硬化剤(e)をA剤に、それぞれ別々に配合しておくことで、ポットライフが長くなる。ビニル系ポリマー(c)としてアルコキシシリル基含
- 15 有ポリマー(a)に混合された形態で市販されているものを用いると、ビニル系ポリマー(c)はA剤に含まれることとなる。ただし、別途ビニル系ポリマー(c)を合成してB剤に配合してもよい。無機充填剤(f)は、A剤またはB剤のいずれかに配合すればよく、A剤とB剤の両方に配合しておいてもよい。A剤とB剤の両方に配合して、A剤とB剤を同程度の粘度にしておくと、両者
- 20 の混合が行い易いため好ましい。A剤、B剤の各々を調製する場合は、プラネタリーミキサー等、公知の混合手段が採用できる。

- 一方、(a)～(f)を1液タイプの接着剤として保存しておく場合には、エポキシ硬化剤(e)として潜在性硬化剤を用い、水分の影響を避けた状態で各成分を混合した後、湿気を遮断できる密封容器で保存するとよい。潜在性硬
- 25 化剤として、分子内に2個以上の1級アミンを有するアミン化合物と、ケトン

類又はアルデヒド類とを脱水縮合することにより生成する化合物が挙げられる。前者はケチミンと呼ばれ、後者はエナミンと呼ばれている。ケチミン、エナミンは水分によって、容易に元のアミン化合物とケトン又はアルデヒドとに分解し、エポキシ硬化剤としての作用効果を付与する。この様な潜在性硬化剤
5 の中でも、本発明の物性調整および耐久性を考慮すると、好ましい化合物は、ノルボルナンジアミンと、ジエチルケトン又はメチルイソブチルケトンとの脱水縮合物である。

本発明の接着剤には、必要に応じて、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、接着付
与剤、顔料、繊維状補強剤、中空微粒子等の公知の添加剤・補強剤を添加する
10 こともできる。

本発明の接着剤の使用法としては、被着体に適正量の接着剤を塗布し、部材に圧着するだけでよい。塗布方法は公知の方法いずれも採用できる。塗布量は、ガラスに付着させる部材の質量や形状等に応じて適宜変更可能である。例えば、インナーミラー取付け用のブラケット（金属製だと質量39g）であれ
15 ば、 $0.02 \sim 0.1 \text{ g/cm}^2$ 塗布するのが好ましい。本発明によると、ブラケットを接着する場合は、常温環境下で、1～5分レベルでガラスを垂直に立ててもズレが1mm以下となる仮止め性（速硬化性）を示す。その後、約10～20時間でエポキシ樹脂の接着硬化反応が完了し、非常に強固な接着力を有し、かつ、耐振動性、耐久性、耐候性、耐衝撃性、耐水性、耐熱性等の各種
20 特性に優れた接着硬化層が形成される。本発明の接着剤は仮止め性と強固な接着性を両立させることができるため、プライマー処理や後処理は特に必要ないが、加熱・加湿等の後処理を適宜行ってもよい。

本発明の接着剤は、インナーミラー取付け用の金属製あるいは樹脂製ブラケットを自動車ガラスに取り付ける以外にも、モール、プロテクター、位置決め
25 用基準ピン、ヒンジ、センサー取付け用ブラケット等の各部材を自動車ガラス

に接着する場合や、ガラスを車体に組付けるダイレクトグレー징ング、ボンネット、ドア、バックトリム等のアウターとインナーの接着、ボンネット、ドア、ルーフ等の補強剤の接着等に、好適に用いることができる。

- 以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲での変更実施は、全て本発明に含まれる。

なお、以下の説明で「部」とあるのは質量部を、「％」とあるのは質量％を意味する。

10 (実施例 1)

末端構造がモノメチルジメトキシシリル基である変成シリコーンポリマー（商品名「サイリルSAT200」；鐘淵化学工業社製）にアミン系エポキシ硬化剤が5％配合された接着剤（商品名「ボンドMOS10A剤」；コニシ社製）100部、ビニル系ポリマー（アクリロニトリル／スチレン系コポリマー）が約23％含有されている末端構造がトリメトキシシリル基の変成シリコーンポリマー（商品名「ES-GX3406a」；旭硝子社製）30部、コロイダル炭酸カルシウム（商品名「白艶華CCR」；白石工業社製）65部、重質炭酸カルシウム（商品名「NS400」；日東粉化工業社製）30部をプラネタリーミキサーで混合して、2液型接着剤のA剤とした。

- 20 一方、ビスフェノール型エポキシ樹脂に有機スズ化合物系アルコキシシリル基含有ポリマー用触媒が4％配合された接着剤（商品名「ボンドMOS10B剤」；コニシ社製）100部と、コロイダル炭酸カルシウム（商品名「白艶華CCR」；白石工業社製）50部、重質炭酸カルシウム（商品名「NS400」；日東粉化工業社製）25部をプラネタリーミキサーで混合し、B剤とした。
- 25

上記A剤100部と上記B剤50部を混合することにより、本発明の接着剤が得られた。粘度、構造粘性指数、ズレ抵抗性、タックフリー性を下記条件で測定し、表1に示した。

〔粘度〕

- 5 各例で得られたA剤とB剤を表1に示した配合比で30秒間、スパチュラを用いて手で十分に混合し、JISK 6833に準じ、23℃、40～60% RHの雰囲気下、回転粘度計（トキメック（TOKIMEC）社製 BS型）でNo. 7のローターを用い、回転数10rpmで測定した値である。

〔構造粘性指数〕

- 10 各例で得られたA剤とB剤を表1に示した配合比で30秒間混合し、JISK 6833に準じ、23℃、40～60% RHの雰囲気下、回転粘度計（トキメック社製 BS型）でNo. 7のローターを用い、回転数2rpmの時の粘度値Xと回転数10rpmの粘度値Yを測定し、粘度値Xを粘度値Yで除した値（X/Y）である。

- 15 〔ズレ抵抗性〕

- 23℃、50%相対湿度の雰囲気下で、各例で得られたA剤とB剤を表1に示した配合比で30秒間、スパチュラを用いて手で十分に混合し、39gのインナーミラー取付け用ブラケットに、接着剤を0.3g（塗布面積8.5cm²）塗布し、略水平に置いてある自動車用フロート板ガラスに手で押さえながら貼り付け、貼り付けてから1分経過後にガラスごと垂直に起こし、垂直にしてから3分後のブラケットのズレ距離（mm）を測定した。

〔タックフリー性〕

- 23℃、50%相対湿度の雰囲気下で、各例で得られたA剤とB剤を表1に示した配合比で30秒間、スパチュラを用いて手で十分に混合し、直径50mm、深さ10mmのポリエチレン製容器に充填して表面を平滑にならした。J

ISA 1439に準拠して、表面を指で触れたときに接着剤が指に付着しなくなるまでの時間（分）を測定した。

（実施例 2 および比較例 1～2）

- 5 表 1 に示したように A 剤の配合を変え、B 剤と混合して、実施例 1 と同様にして接着剤の評価を行った。なお、実施例 2 で用いたサイリル MA 440（鐘淵化学工業社製）は、ビニル系ポリマーを含み、末端構造がモノメチルジメトキシシリル基の変成シリコンポリマーの商品名である。

実施例 1、2 及び比較例 1、2 についての評価結果を表 1 に示す。

10

表 1

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
A 剤	MOS10A	100	100	100	100
	ES-GX3406a	30	—	30	—
	サイリル MA440	—	30	—	—
	白艶華 CC-R	65	65	30	65
	NS400	30	30	65	30
B 剤	MOS10B	100	100	100	100
	白艶華 CC-R	50	50	50	50
	NS400	25	25	25	25
質量混合比 (A 剤/B 剤)		2/1	2/1	2/1	2/1
粘度 (23°C, Pa·s)		256	428	157	390
構造粘性指数		2.95	2.72	1.88	3.13
ズレ抵抗性 (mm)		0	1	10 ≤	8
タックフリー (23°C, 分)		2	3	2	8

本発明の実施例 1 では、末端構造がメチルジメトキシシリル基である変成シリコンポリマーと、ビニル系ポリマーを含有し、かつ末端構造がトリメトキシシリル基であるポリマー（ES-GX3406a）とを混合し、アルコキシ

5 シリル基含有ポリマーとビニル系ポリマーとして用いた結果、最も良好なズレ抵抗性を示した。実施例 2 では、末端構造がメチルジメトキシシリル基である変成シリコンポリマーと、ビニル系ポリマーを含有し、かつ末端構造がメチルジメトキシシリル基であるポリマー（サイリルMA440）とを混合して用い、アルコキシシリル基含有ポリマーとしてはメチルジメトキシシリル基含有

10 ポリマーのみの組成であったが、粘度および構造粘性指数を調整したため、良好なズレ抵抗性を示している。

比較例 1 では、ビニル系ポリマーを含有し、かつ末端構造がトリメトキシシリル基であるポリマー（ES-GX3406a）を用いているため、タックフリー性は良好であったが、構造粘性指数が本発明で規定する範囲に達していな

15 いため、著しいズレが発生した。比較例 2 では、ビニル系ポリマーが含まれておらず、タックフリー性に劣り、一次硬化反応が遅いことがわかる。このため、ズレ抵抗性も劣った結果となった。

（実施例 3）

20 （1）数平均分子量 4,000 のポリオキシプロピレンジオール（タケラック P-28、商品名：武田薬品工業社製）を 2,000g、スミジュール T-80（商品名：住友バイエルウレタン社製、トリレンジイソシアネート）を 174.2g の割合で反応器に入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら 90℃ で 3 時間反応させてウレタンプレポリマー（PUR-1）を得た。

25 （2）KBM903（商品名：信越化学工業社製、 γ -アミノプロピルトリ

メトキシシラン)を179.3g、メチルアクリレートと86.1gの割合で混合し、23℃で7日間反応させて反応物(AS-1)を得た。ここで、メチルアクリレートは、マイケル付加により分子内に1個の2級アミンを有する反応物を得るために用いた。

- 5 (3) KBM902 (商品名: 信越化学工業社製、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン)を163.3g、2-エチルヘキシルアクリレートと184.3gの割合で混合し、23℃で7日間反応させて反応物(AS-2)を得た。ここで、2-エチルヘキシルアクリレートは、マイケル付加により分子内に1個の2級アミンを有する反応物を得るために用いた。

- 10 (4) ウレタンプレポリマー(PUR-1)を1,000g、反応物(AS-1)を61g、反応物(AS-2)を80gの割合で反応器に入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら90℃で1時間反応させて、末端構造がモノメチルジメトキシシリル基とトリメトキシシリル基である液状のウレタン系樹脂(I)を得た。

- 15 (5) ウレタン系樹脂(I)500gを反応器に入れ、窒素雰囲気下100℃に加熱し、メチルメタクリレートと250g、*n*-ラウリルメタクリレートと250g、KBM503 (商品名: 信越化学工業社製、 γ -メタクロキシプロピルトリメトキシシラン)を50g、KBM803 (商品名: 信越化学工業社製、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン)を5g、連鎖移動剤として
20 ラウリルメルカプトタンを5g及び重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを5gの割合で混合した混合溶液を5時間かけて滴下し、更に100℃で2時間反応させて、トリメトキシシリル基を含有したビニル系ポリマーと、末端構造がモノメチルジメトキシシリル基とトリメトキシシリル基であるウレタン系樹脂との混合物(I-1)を得た。

- 25 (6) 上記混合物(I-1)を100部と、アミン系エポキシ硬化剤(商品

名「アンカミンK-54」；エアープロダクツジャパン社製）5部、コロイダル炭酸カルシウム（商品名「白艶華CC-R」；白石工業社製）65部、重質炭酸カルシウム（商品名「NS400」；日東粉化工業社製）30部をプラネタリーミキサーで混合して2液型接着剤のA剤とし、実施例1のB剤と混合して、実施例1同様にして接着剤の評価を行った。粘度は328 Pa・sで構造粘性指数は2.86、ズレ抵抗性は0mm、タックフリーは2分であった。

（実施例4）

（1）スミジュールT-80 174.2gを反応器に入れ、窒素雰囲気下、
10 攪拌しながら、反応物（AS-1）132.7gおよび反応物（AS-2）173.8gの混合物を3時間かけて滴下し、さらに室温で1時間反応させ反応物（IS-1）を得た。

（2）タケラックP-28を2,000g、反応物（IS-1）を480gの割合で反応器に入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら90℃で3時間反応させ
15 て末端構造がモノメチルジメトキシシリル基とトリメトキシシリル基である液状のウレタン系樹脂（II）を得た。

（3）ウレタン系樹脂（I）の代りにウレタン系樹脂（II）を用いた以外は、実施例3と同様にして、接着剤の評価を行った。粘度は266 Pa・sで構造粘性指数は3.02、ズレ抵抗性は0mm、タックフリーは2分であった。

20 以下に実施例3及び4についての評価結果を示す。

表 2

		実施例 3	実施例 4
A 剤	混合物	(I-I)100	(II-I)100
	アルカミン K-54	5	5
	白艶華 CC-R	65	65
	NS400	30	30
B 剤	MOS10B	100	100
	白艶華 CC-R	50	50
	NS400	25	25
質量混合比 (A 剤/B 剤)		2/1	2/1
粘度 (23°C, Pa·s)		328	266
構造粘性指数		2.86	3.02
ズレ抵抗性 (mm)		0	0
タックフリー (23°C, 分)		2	2

- 実施例 3, 4 では、末端構造がメチルジメトキシシリル基とトリメトキシシリル基であるアルコキシシリル基含有ウレタン樹脂と、アルコキシシリル基含有ビニル系ポリマーの混合物を用いた結果、最も良好なズレ抵抗性を示した。

前述したところがこの発明の好ましい実施態様に限るものであること、開示上、ここに挙げた実施例の、その変更及び修正であって、この発明の精神と範囲とにそれることのないすべてを、保護しようとするものであることもわかるであろう。

産業上の利用可能性

- 本発明の接着剤は速硬化性を有して、1～5分レベルで接着剤層を垂直状態にしてもタレや位置ズレ等の不都合を起こさない。また、最終硬化接着剤層は、耐振動性、耐久性、耐候性、耐衝撃性、耐水性、耐熱性等に優れ、強固
- 5 に部材に接着する。従って、自動車用接着剤として有用であり、特に、フロントガラスに、インナーミラー取付け用ブラケットを取り付ける際の接着剤として極めて有用である。

請 求 の 範 囲

1. (a) アルコキシシリル基含有ポリマー、
(b) 上記アルコキシシリル基含有ポリマー用硬化触媒、
5 (c) ビニル系ポリマー、
(d) エポキシ樹脂、
(e) エポキシ硬化剤、および
(f) 無機充填剤を含む接着剤であり、
上記 (a) ~ (f) の全てが混合された直後の接着剤の 23℃における粘度
10 が 100 ~ 700 Pa・s であり、構造粘性指数が 2.0 ~ 4.0 であることを
特徴とする自動車用接着剤。

2. アルコキシシリル基含有ポリマー (a) は、その主鎖が実質的にポリオキ
シアルキレン構造であり、かつ、
15 アルコキシシリル基は、ジアルキルモノアルコキシシリル基、モノアルキル
ジアルコキシシリル基およびトリアルコキシシリル基よりなる群から選択さ
れる 1 種以上を含有するものである請求項 1 に記載の自動車用接着剤。

3. アルコキシシリル基含有ポリマー (a) が、モノメチルジメトキシシリル
20 基およびトリメトキシシリル基を含有するものである請求項 2 に記載の自動
車用接着剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C09J163/00, C09J183/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C09J101/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-3159 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 06 January, 1995 (06.01.95), Claims; column 12; Par. No. [0037]	1
Y	Claims; column 12; Par. No. [0037] (Family: none)	2, 3
X	JP 2000-53935 A (Toagosei Co., Ltd.), 22 February, 2000 (22.02.00), Claims; column 6; Par. Nos. [0018] to [0020] (Family: none)	1-3
Y	JP 11-323297 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 26 November, 1999 (26.11.99), Claims (Family: none)	1-3
Y	JP 5-287256 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 02 November, 1993 (02.11.93), Claims (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 April, 2002 (17.04.02)Date of mailing of the international search report
30 April, 2002 (30.04.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01932

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 370531 A2 (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.), 30 May, 1990 (30.05.90), Claims & JP 2-145674 A	1-3
Y	EP 370463 A2 (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.), 30 May, 1990 (30.05.90), Claims & JP 2-145674 A	1-3
Y	JP 5-148469 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 15 June, 1993 (15.06.93), Claims (Family: none)	1-3
Y	JP 6-1826 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 11 January, 1994 (11.01.94), Claims (Family: none)	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01932

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A matter common to claims 1 to 3 is the "automotive adhesive which comprises (a) an alkoxysilylated polymer, (b) a curing catalyst for the alkoxysilylated polymer, (c) a vinyl polymer, (d) an epoxy resin, (e) an epoxy hardener, and (f) an inorganic filler and has a viscosity and a structural viscosity index of 100 to 700 Pa·s and 2.0 to 4.0, respectively, as measured at 23°C immediately after the mixing of all the ingredients (a) to (f)" disclosed in claim 1. However, as a result of a partial search, the common matter was found to be disclosed in the documents shown in the attached sheet and not novel. This matter is hence not regarded as a special technical feature in the meaning of Rule 13.2 of the Regulations under

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.


PCT/JP02/01932

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

the PCT. Furthermore, it is not considered that there is any common matter regarded as a special technical feature. Consequently, claims 1 to 3 are not considered to be a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

Claim 3 and claim 2 are considered for the present to be so linked as to form a single general inventive concept because in claim 3, a technical matter shown in claim 2 is merely limited to a lower conception.

For these reasons, claims 1 to 3 are considered to involve two inventions.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. C09J163/00, C09J183/10		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. C09J101/00-201/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 7-3159 A (信越化学工業株式会社) 1995. 01. 06, 特許請求の範囲、第12欄段落【0037】 特許請求の範囲、第12欄段落【0037】 (ファミリーなし)	1 2, 3
X	J P 2000-53935 A (東亜合成株式会社) 2000. 02. 22, 特許請求の範囲、第6欄段落【0018】-【0020】 (ファミリーなし)	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリ 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「B」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 17. 04. 02	国際調査報告の発送日 30.04.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 橋本 栄和 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 8620 

C (続き). 関連すると認められる文獻		
引用文獻の カテゴリー*	引用文獻名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-323297 A (積水化学工業株式会社) 199 9. 11. 26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 5-287256 A (積水化学工業株式会社) 1993. 11. 02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
Y	EP 370531 A2 (Kanegafuchi Chemical Industry Co.,Ltd) 1990. 05. 30, Claims & JP 2-145674 A	1-3
Y	EP 370463 A2 (Kanegafuchi Chemical Industry Co.,Ltd) 1990. 05. 30, Claims & JP 2-145674 A	1-3
Y	JP 5-148469 A (積水化学工業株式会社) 1993. 06. 15, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 6-1826 A (積水化学工業株式会社) 1994. 0 1. 11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3

第1欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-3に共通の事項は、請求の範囲1に記載された「(a) アルコキシシリル基含有ポリマー、(b) 上記アルコキシシリル基含有ポリマー用硬化触媒、(c) ビニル系ポリマー、(d) エポキシ樹脂、(e) エポキシ硬化剤、および(f) 無機充填剤を含む接着剤であり、上記(a)~(f)の全てが混合された直後の接着剤の23℃における粘度が100~700 Pa・sであり、構造粘性指数が2.0~4.0であることを特徴とする自動車用接着剤」であるが、部分的調査の結果、上記共通の事項は、別紙に記載された文献に開示されているから、新規なものではなく、PCT施行規則13.2における特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、他に特別な技術的特徴となりうる共通の事項が存在するものとも認められないから

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

(第II欄の続き)

、請求の範囲1-3が、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であると認めることができない。

さらに、請求の範囲3は、請求の範囲2に記載の発明の技術事項を単に下位概念に限定するものであるから、一応、単一の一般的発明概念を形成するよう連関しているものと認められる。

以上の理由により、請求の範囲1-3には2の発明が記載されているものと認められる。